

ES 2060874 T3 C08L-077/00 Based on patent EP 410301
JP 3068164 B2 11 C08L-077/00 Previous Publ. patent JP 3066755

Abstract (Basic): EP 410301 A

A novel flame retardant moulding material comprises; (A) 10-98 (pref. 35-97 or 25-87) wt. % of a partly aromatic copolyamide made up of (A1) 40-90 (pref. 50-80) wt. % of units derived from terephthalic acid and hexamethylene diamine, (A2) 0-50 (pref. 20-50) wt. % of units derived from epsilon-caprolactam, and (A3) 0-60 wt. % of units derived from adipic acid and hexamethylenediamine, with (A2) and (A3) making up at least 10 wt. % of the total units; (B) 1-30 (pref. 1-20) wt. % of a brominated polystyrene and/or brominated styrene oligomer; (C) 1-15 (pref. 1-10) wt. % of a synergistic metal oxide and/or metal borate; (D) 0-60 (pref. 1-10 or 10-35) wt. % of a fibrous and/or particulate filler; and (E) 0-20 (pref. 1-35 or 1-10) wt. % of an elastomeric polymer.

USE/ADVANTAGE - Used in the mfr. of films, fibres or mouldings. Typical uses are in PCBs (an account of good resistance to soldering) and in housings or parts for electronic devices. The mouldings have good electrical properties (esp. current surface leakage resistance and dielectric strength) combined with a good spectrum of mechanical properties. They are also clearly and brightly coloured and flame resistance is retained independently of the amt. and type of fillers.

The material is non-toxic. (14pp Dwg.No.1/1)

Abstract (Equivalent): EP 410301 B

A flameproofed, thermoplastic moulding material comprising (A) 10-98% by weight of a partly aromatic copolyamide, essentially composed of (a1) from 40 to 90% by weight of units derived from terephthalic acid and hexamethylenediamine; (a2) from 0 to 50% by weight of units derived from epsilon-caprolactam and (a3) from 0 to 60% by weight of units derived from adipic acid and hexamethylenediamine, components (a2) and/or (a3) accounting in total for not less than 10% by weight of the total number of units; (B) 1-30% by weight of a brominated polystyrene or a brominated styrene oligomer or of a mixture thereof; (C) 1-15% by weight of a synergistic metal oxide or metal borate or a mixture thereof, and in addition (D) 0-60% by weight of a fibrous or particulate filler or a mixture thereof and (E) 0-20% by weight of an elastomeric polymer and, if required, not more than 20% by weight, based on the total weight of components (A) to (E), of conventional additives and processing assistants.

Dwg.1/1

Title Terms: FLAME; RETARD; CO; POLYAMIDE; MOULD; COMPOSITION; COLOUR;
CONTAIN; BROMINATED; POLYSTYRENE; METAL; OXIDE; BORATE; OPTION; FILL;
ELASTOMER

Derwent Class: A13; A23; A85; F01; V04; X12

International Patent Class (Main): C08L-077/00

International Patent Class (Additional): C08J-005/18; C08K-003/22;

C08K-003/38; C08K-005/03; C08K-007/00; C08K-007/02; C08L-021/00;

C08L-025/18; D01F-006/90; C08L-023-00; C08L-025-06; C08L-077/00

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-F01B1; A08-F; A08-F02; A08-F04A; A10-E04A;
F01-D03; F03-C03; F03-C03C

Manual Codes (EPI/S-X): V04-R07; V04-S02; X12-E02B

Plasdoc Codes (KS): 0004 0009 0011 0016 0037 0038 0208 0224 3001 0105 0153

0171 0183 0226 0242 0304 0308 0332 0336 0412 0496 3035 0531 1283 1418

1450 1462 1723 1810 2003 2211 2212 2214 2216 2218 2223 2224 2225 2334

2513 2524 2545 2548 2550 2552 2562 2589 2607 2628 2675 2676 2679 2740

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 02& 032 034 038 039 041 045 046 047 051 055 056 062 07- 074 075

076 08& 08- 081 09& 10- 104 105 106 11- 141 15- 151 155 157 160 163

166 17- 192 193 20- 206 207 231 241 28& 308 309 310 312 392 394 396

42- 43- 435 437 44& 44- 441 476 481 506 508 510 512 514 516 518 525

528 539 541 545 551 560 566 62- 623 627 628 688 721 723

Derwent Registry Numbers: 1508-U; 1520-U; 1527-U; 1527-U; 1533-U; 5214-U;

5403-U; 5409-U

?T S5/9

5/9/1

DIALOG (R) File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009738767

WPI Acc No: 1994-018618/199403

XRAM Acc No: C94-008632

Fire retardant polyamide resin compsn. for electrical use - based on
crystalline polyamide resin, brominated polystyrene and fire retardant
auxiliary.

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-66755

⑬ Int.Cl.⁵

C 08 L 77/00
C 08 K 3/22
5/55

識別記号

LQS A
KKR
KLB

庁内整理番号

7038-4J
7167-4J
7167-4J※

⑭ 公開 平成3年(1991)3月22日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全13頁)

⑮ 発明の名称 消炎性熱可塑性成形材料

⑯ 特 願 平2-198068

⑰ 出 願 平2(1990)7月27日

優先権主張 ⑱ 1989年7月27日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3924869.0

㉑ 発 明 者 ベトラ・バイエルヴェツク ドイツ連邦共和国シツフアーシュタット・セバスチアン・クナイプ-シュトラッセ 19

㉒ 発 明 者 ゲルト・プリンネ ドイツ連邦共和国ボーベンハイム・イム・ヴオークタル 7

㉓ 出 願 人 ビーエーエスエフ・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国ルートヴィヒスハーフェン・カール-ボツシュ-ストラッセ 38

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外2名
最終頁に続く

明 細 書

本発明は、

1 発明の名称

消炎性熱可塑性成形材料

1 ~ 15 重量%

ならびにその上

2 特許請求の範囲

1. 本質的成分として、

D) 繊維状もしくは粒子状充填剤又はこれらの混合物 0 ~ 60 重量%

A) 本質的に、

及び

a 1) テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンに由来する単位 40 ~ 90 重量%

E) エラストマー重合体

0 ~ 20 重合体%

a 2) エーカプロラクタムに由来する単位 0 ~ 50 重量% 及び

を含有する消炎性熱可塑性成形材料。

a 3) アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンに由来する単位 0 ~ 60 重量%

2. A) 35 ~ 97 重量%、

B) 1 ~ 20 重量%、

C) 1 ~ 10 重量%、

D) 1 ~ 35 重量%

から構成された部分的に芳香性のコポリアミド 10 ~ 98 重量%、但し、前記成分 a 2) 及び/又は a 3) は、全単位に対して合計

を含有する、請求項1記載の消炎性熱可塑性成形材料。

で少なくとも10重量%を成すものとし、

3. A) 25 ~ 87 重量%、

B) 1 ~ 20 重量%、

C) 1 ~ 10 重量%、

D) 10 ~ 35 重量%、

B) 臭素化ポリ-スチレンもしくは臭素化スチレンオリゴマー又はこれらの混合物

1 ~ 30 重量%、

E) 1 ~ 10 重量%

C) 相乗作用を示す金属酸化物もしくは金属

を含有する、請求項1記載の防炎性熱可塑性成形材料。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、本質的成分として、

A) 本質的に次の成分から成る部分的に芳香性のコポリアミド 10～98重量%、

a 1) テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンに由来する単位 40～90重量%、

a 2) エーカプロラクタムに由来する単位 0～50重量%、及び

a 3) アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンに由来する単位 0～60重量%、

但し、成分a 2)及び/又はa 3)は、合計で、全単位に対して10重量%以上であるものとし、

B) 臭素化ポリスチレンもしくは臭素化スチレンオリゴマー又はこれらの混合物

1～30重量%、

C) 相乗作用を示す金属酸化物もしくはホウ酸

6/6 T及びナイロン6/6 Tを防炎性とすることを開示している。

この種の成形材料は、焼固有の赤色及びその原料のような特性のため、これらの成形材料を淡い色のものにすることができないという不都合を有する。加えて、水分及び熱の作用は、焼の熱酸化生成物、例えば、ホスフィニック酸又はオキシ酸を形成し、これは、毒性上の問題を生じ、一方では、伝導性の沈澱を形成する。減少した表面の抵抗は、電気的分野におけるかかる成形体の応用を制限する。

西独国特許出願公開第27 03 419号明細書は、臭素化されたスチレンオリゴマーと相乗作用をする金属酸化物により防炎性にしたポリアミド成形材料を開示している。

西独国特許出願公開第15 70 395号、同第24 59 062号及び同第33 37 223号明細書は、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、スチレンポリマー、ABS及びポリエステル成形材料に対する防炎剤として、核部が臭素

の金属塩又はこれらの混合物

1～15重量%、

D) 繊維状又は粒子状の充填剤又はこれらの混合物 0～60重量%、及び

E) 0～20重量%のエラストマー重合体を含有する防炎性熱可塑性成形材料に関する。

さらに、本発明は、成形体を製造するためのこれらの成形材料の使用、及び、本質的成分として前記成形材料を使用して得られる成形体に関する。

〔従来技術〕

部分的に結晶性で、部分的に芳香性のコポリアミドは、多くの応用において必要な、特に高い熱安定性を有している。高い融点のため、前記ポリアミドは問題を生ずる。なぜならば、多くの常用の防炎剤は乏しい熱安定性であり、それゆえ、分解を起こすことなく配合することができない。

ヨーロッパ特許出願公開第299444号は、安定化剤の存在下で、赤褐色によりナイロン6

化された、高分子量ポリスチレンの使用を開示している。

〔発明が解決しようとする課題〕

ナイロン6/6 Tのような、特に高融点の熱可塑性ポリアミドは、通常300℃以上で処理される。特に、充填材で強化したポリアミドの場合には、比較的に高い処理温度が使用されなければならない。さらに、充填剤を配合する間に比較的に高い剪断力が生じ、この剪断力は、例えばガラスファイバー複合ブロックにおいては、一層の温度上昇、殊に局所的な温度ピークを生ずる。

しかしながら、既知のハロゲンベースとする防炎剤の多くは、この温度では分解し、腐食性のガスを形成し、成形体は変色する。他の不利の点は、多くのハロゲン化合物、例えば、塩素化又は臭素化された脂肪族、環式脂肪族又は芳香族の低分子量化合物が高度に毒性であることにある。多くの低分子量ハロゲン化合物のポリアミドとの乏しい融和性及び、その比較

的に高い蒸気圧のために、防炎剤の滲出及びその結果の沈殿が生じるであろう。

本発明の目的は、良好な電気特性、特に耐クリープ性及び絶縁耐力、及び全般的に良好な機械的性質を有する、防炎性の熱可塑性成形材料を提供することである。加えて、これらの成形体は固有に淡色であり、防炎性及び電気的特性は、充填剤の型及び量とは実質的に無関係である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、この目的が冒頭で定義した本発明による熱可塑性の成形材料により達成しうることを見出した。

この型の好ましい材料及びその使用は、従属項に記載される。

新規な熱可塑性の成形材料は、成分A)として、10～98重量%、好ましくは35～97重量%、特に、40～90重量%の、以下に記載する組成を有する部分的に芳香性のコポリアミドを含有する。

更に、コポリアミドは、ε-カプロラクタム単位及びアジピン酸とヘキサメチレン単位の双方を含むことができる；この場合には、芳香性の基を有しない単位の量は少なくとも10重量%以上、好ましくは20重量%以上とすべきである。ε-カプロラクタムに由来する単位と、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンに由来するものとの割合は、特別の制限を有しない。

好ましいコポリアミドは、三次元ダイアグラムにおいてその成分がx₁からx₅の頂点により固定される五角形の内にあり、以下のとおり定義される：

x ₁	a ₁) 単位	40 重量%
	a ₃) 単位	60 重量%
x ₂	a ₁) 単位	60 重量%
	a ₃) 単位	40 重量%
x ₃	a ₁) 単位	80 重量%
	a ₂) 単位	5 重量%
	a ₃) 単位	15 重量%
x ₄	a ₁) 単位	80 重量%

部分的に芳香性のコポリアミドA)は、成分a₁)として、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンに由来する単位40～90重量%を含有する。少量のテレフタル酸、好ましくは、使用される芳香族ジカルボン酸の全量の10重量%以下のテレフタル酸は、イソフタル酸及び他の芳香族ジカルボン酸、好ましくは、カルボキシ基がパラ位に存在するものにより置換しうる。

部分的に芳香性のコポリアミドは、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンに由来する単位に加えて、ε-カプロラクタム(a₂)に由来する単位及び/又はアジピン酸とヘキサメチレンジアミン(a₃)に由来する単位を含む。

ε-カプロラクタムに由来する単位の量は、50重量%以下、好ましくは20～50重量%、特に25～40重量%であり、一方、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンに由来する単位の量は、60重量%以下、好ましくは30～60重量%、特に35～55重量%である。

a ₂) 単位	20 重量%
x ₅ a ₁) 単位	50 重量%
a ₂) 単位	50 重量%

これらの点により固定される五角形は、第1図中において、三次元ダイアグラムにより示される。

テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンに由来する単位(単位a₁)を50～80重量%、特に、60～75重量%と、ε-カプロラクタムに由来する単位(単位a₂)を20～50重量%、好ましくは、25～40重量%含有するポリアミドは、意図される多くの使用において、特に有利であることが判明した。

新規な部分的に芳香性のコポリアミドは、他のポリアミドから公知のように上述のa₁)からa₃)の単位に加えて、少量の、好ましくは15以下、特に、10重量%以下の、他のポリアミド形成ブロックを有していてもよい。これらの形成ブロックは、4～16個の炭素原子のジカルボン酸及び4～16個の炭素原子の脂肪族

又は環式脂肪族ジアミン及び7～12個の炭素原子のアミノカルボン酸又は相応のラクタムに由来することができる。これらの型の適当な単量体は、典型的なジカルボン酸としてスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸及びイソフタル酸が、典型的なジアミンとして、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、ピペラジン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,2-(4,4'-ジアミノジシクロヘキシル)-プロパン及び3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンが、そして、典型的なラクタム及びアミノカルボン酸としてカプリルラクタム、エナントラクタム、オメガ-アミノウンデカン酸及びラウロラクタムが、それぞれ挙げられる。

部分的に芳香性のコポリアミドA)の融点は260から300℃以上であり、この高融点は、また、概して、75℃以上、特に85℃以上の高ガラス転移温度を伴う。

テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミン及び

下で、同時に水を蒸発させつつ、かつ、プレポリマーを形成させながら、250～300℃に加熱し、次いで、プレポリマーと蒸気を連続的に分離させ、蒸気は精留し、浮遊するジアミンは再循環させる。最後に、プレポリマーは重合帯域に通し、1～10バールの過大気圧下、250～300℃で重合重合させる。この方法において、塩水溶液を1～10バールの過大気圧下で60秒以下の滞留時間加熱することは、本質的なことであり、転化率は有利に93%以上であり、プレポリマーの含水率は蒸発帯域からの排出時には7重量%以下である。

この短い滞留時間の結果として、トリアミンの生成が実質的に回避され、部分的に芳香性のコポリアミドA)は、一般的に、好ましくは0.5以下、特に0.3重量%以下のトリアミン含量を有する。高トリアミン含量は、製品の品質の劣化をもたらす、部分的に芳香性のコポリアミドの連続的製造の間に問題を引き起こす。かかる問題を生ずるトリアミンの別の例はジ

ε-カプロラクタムに基づく二成分系コポリアミドは、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンに由来する単位約70重量%を有し、約300℃の融点及び110℃以上のガラス転移温度を有する。

テレフタル酸、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミン(HMD)に基づく二成分系コポリアミドは、融点が300℃以上となり、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンから成る単位は、約55重量%にすぎないという低含量であり、ガラス転移温度は、アジピン酸又はアジピン酸/HMDの代わりにε-カプロラクタムを含む二成分系コポリアミドの場合における程は高くない。

部分的には芳香性のコポリアミドA)は、例えば、ヨーロッパ特許出願第129195号及び129196号に記載された方法により、製造することができる。

この方法において、単量体、即ち、単位a₁)からa₃)を形成する単量体の水溶液を過大気圧

ヘキサメチレントリアミンであり、これは単量体として使用されるヘキサメチレンジアミンから形成される。

使用される水溶液は、概ね30～70重量%、特に40～65重量%の単量体含量を有する。

塩水溶液は、有利に50～100℃で、連続的に蒸発帯域に導入され、そこで、塩水溶液は1～10バール、好ましくは、2～6バールの過大気圧下で、250～330℃に加熱される。使用する温度は、もちろん、製造される特定のポリアミドの融点以上である。

上述のように、蒸発帯域における滞留時間が60秒以下、好ましくは10～55秒、特に10～40秒であることは、本質的なことである。

蒸発帯域からの排出時の転化率は、有利に93%以上、好ましくは95～98重量%であり、含水率は好ましくは2～5重量%、特に1～3重量%である。

蒸発帯域は、好ましくは、管束として構成される。個々の管の横断面が交互に管状及び網隙状に形成された管束が特に有利であることが判明した。

一般に、1～15分の滞留時間が物質交換帯域において保たれる。物質交換帯域は有利には管束として形成される。

蒸発帯域又は物質交換帯域から排出される、蒸気及びプレポリマーの二相混合物は分離される。分離は、通常、容器内で物理的差異によって自然になされ、容器の下部が好ましくは重合帯域として形成される。遊離された蒸気は、主として、水の蒸発時に遊離された水蒸気としてジアミンから成る。この蒸気は塔内に導入して、精溜する。適当な塔は、5～15の理論的棚段数を有する、充填体塔、泡籠塔又は多孔板塔である。塔は好ましくは蒸発帯域と同じ圧力条件下にて操作される。蒸気中に存在するジアミンを分離し、蒸発帯域に再循環させる。このジアミンを後述の重合帯域に供給することも可能

出物を造粒する。得られた顆粒は、有利には、融点以下、例えば170～240℃で、所望の粘度が得られるまで、過熱水蒸気により四相融合させる。塔頂で得られる蒸気が、この目的のために好適に使用される。

23℃で96重量%の硫酸中の1%溶液(1g/100ml)中で測定される、相対粘度は、固相での後重合の後では、一般に2.2から5.0、好ましくは2.3から4.5である。

他の好ましい方法において、重縮合帯域から排出される溶融ポリアミドは他の重縮合帯域へ誘導され、そこで、新たな表面を連続的に形成させながら、285～310℃の温度、好ましくは減圧下、例えば1～500ミリバールの減圧下で、所望の粘度まで縮合させる。適当な装置はフィニッシャー(finisher)として公知である。

上述の方法に類似する他の方法がヨーロッパ特許出願公開第129196号に記載されており、その方法の他の詳細について参照すること

である。得られる精溜された蒸気は、塔頂から取り出す。

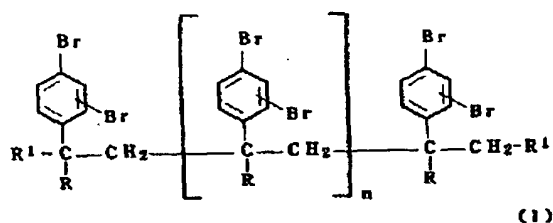
転化率に依存して、生成したプレポリマーは低分子量のポリアミドから成り、またその残りの量の未反応塩を含み、一般に1.2～1.7の相対粘度を有するが、これを重合帯域に導入する。重合帯域において、得られた溶融液を250～330℃、特に、270～310℃で、1～10バール、特に2～6バールの過気圧下で重縮合させる。有利には、ここで遊離した蒸気は塔における上述の蒸気とともに精溜され、好ましくは、5～30分の滞留時間が重縮合帯域で維持される。一般に、1.2～2.3の相対粘度を有する、得られたポリアミドが連続的に縮合帯域から取り出される。

好ましい方法において、こうして得られたポリアミドを溶融状態で、溶融液に存在する残留水を同時に除去しつつ、排出帯域を通して誘導する。適当な排出帯域の例は、脱ガス押出機である。こうして水を除いた溶融液を押出し、押

ができる。

新規な成形材料は、成分B)として、1～30重量%、好ましくは1～25重量%、特に1～20重量%の臭素化ポリスチレン又は臭素化スチレンオリゴマー、又はこれらの混合を含有する。

防炎剤として使用される臭素化オリゴスチレンは、トルエン中蒸気圧浸透法で測定したとき、3～90、好ましくは5～60の平均重合度(平均数)を有する。本発明の好ましい態様において使用される臭素化オリゴマーのスチレンは、下記式Iのものであり、式中、Rは水素又は脂肪族基、特にアルキル、例えばメチル又はエチルであり、nは鎖中の繰り返し形成ブロックの数である。R'は水素、臭素又は慣用のフリーラジカル開始剤の断片である：



n は 1 ~ 88、好ましくは 3 ~ 58 である。臭素化されたオリゴスチレンは、40 ~ 80 重量%、好ましくは 55 ~ 70 重量%の臭素を含有する。主にポリジブロモスチレンから成る生成物が好ましい。これらの物質は、分解することなく溶解することができ、かつ例えば、テトラヒドロフランに溶解する。これらは、例えば、(西独特許出願公開第 2,537,385 号明細書に従う) スチレンの熱重合により得られる脂肪族に水素化されているスチレンオリゴマーの該の臭素化により、又は、適当な臭素化スチレンのフリーラジカルオリゴメリ化のいずれかにより製造しうる。また、防炎剤は、ステ

500 から 235,000、好ましくは、130,000 から 235,000 の分子量に相当する。

臭素含量(該部に置換した臭素含量に基づいて)は、一般に 55 重量%以上、好ましくは 60 重量%以上、特に、55 重量%である。

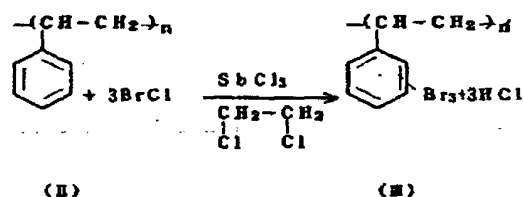
商業的な粉末生成物は、一般に、160 ~ 200 °C のガラス転移温度を有する。

新規な成形材料において、臭素化オリゴスチレンと臭素化ポリスチレンの混合物、この混合比率はどのようなものでもよいが、これを使用することが可能である。

新規な成形材料は、成分 C) として、1 ~ 15 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量%、特に 2 ~ 5 重量%の相乗作用する金属酸化物又はホウ酸金属塩、又はこれらの混合物を含有する。一般に、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化鉄、アルミナ、酸化スズ及び酸化マグネシウム又はこれらの混合物が相乗作用する金属酸化物として適当である。三酸化アンチモン及び/又は五酸化アン

レンのイオン性オリゴメリ化及び引き続いての臭素化により製造しうる。ポリアミドを防炎性にするために必要な臭素化オリゴスチレンの量は臭素含量に依存する。新規な成形材料の臭素含量は、4 ~ 20 重量%、好ましくは 5 ~ 12 重量%である。

本発明による臭素化ポリスチレンは、ヨーロッパ特許出願公開第 47549 号明細書に記載された方法により、通常得られる。



この方法により得られるか又は商業的に入手しうる臭素化ポリスチレンは、大部分、該部が三臭素置換された生成物である。 n' (Ⅲ参照) は、一般に 125 ~ 1,500 であり、42,

チモンが好ましい。

好適なホウ酸の金属塩は、周期表の第 1 ~ 3 族の金属及び第 1 ~ 8 副族の金属、無水ホウ酸亜鉛又は一般式 (IV) のホウ酸亜鉛、



[式中、 x は 3.3 ~ 3.7 であるのが好ましい] である。このホウ酸亜鉛は、部分的に芳香性のポリアミドの高い処理温度において本質的に安定であり、水和している水を有する程度に脱離しない。したがって、高含量の水和している水をもつホウ酸亜鉛は、一般的には、相乗作用剤としてそれ程適当ではない。

また、ホウ酸の金属塩と金属酸化物が、あらゆる混合比で混合されたものも使用しうる。

三酸化アンチモンと無水ホウ酸亜鉛の混合物が好ましい。

新規な成形材料は、成分 D) として、60 重量%以下、好ましくは 5 ~ 50 重量%の繊維状又は粒状の充填剤又はそれらの混合物を含有してもよい。充填剤の例は、アスベスト、炭素繊維

維、又は、ガラス繊維、ガラスマット又はガラスロービング、ガラス球及び珪灰石である。

好ましい繊維強化質(成分D)は、炭素繊維、チタン酸カリウムホイスカー、アラミド繊維であり、特に好ましいのはガラス繊維である。ガラス繊維が使用されるときは、熱可塑性ポリアミド(A)とのいっそう顕著な融和性のためにサイズ剤及び粘着促進剤で処理されるのがよい。一般に、使用されたガラス繊維は、直径が6~20 μ mである。

これらのガラス繊維は、短ガラス繊維の形で、及びロービングの形で挿入しうる。加工射出成形においては、ガラス繊維の平均の長さは好ましくは0.08~0.5ミリである。

適当な粒子充填剤は、非晶シリカ、アスベスト、炭酸マグネシウム(チョーク)、粉末石英、雲母、タルク、長石及び、特に、珪灰石やカオリン(特に煅焼カオリン)のようなケイ酸カルシウムである。

驚くべきことに、この新規な成形材料は、所

hened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977)に記載されている。

かかるエラストマーの幾つかの好ましい型を以下に記載する。

第1の好ましいグループは、エチレン/プロピレン(EP)及びエチレン/プロピレン/ジエン(EPDM)ゴムであり、これらは、好ましくは、プロピレン基に対するエチレン基の比が40:60~65:35のものである。

かかる非架橋EP及びEPDMゴム(ゲル含量は一般に12重量%以下である)のムーニー粘度(MLI+4/100 $^{\circ}$ C)は、好ましくは、25~100、特に35~90(DIN53.523により、100 $^{\circ}$ Cにおいて4分間作動した後における大ローターを使用する測定による)である。

EPゴムは、一般に、実質的な二重結合をもたず、一方、EPDMは100炭素原子当たり1~20個の二重結合を有する。

EPDMゴムに対するジエン単量体の例は、

望のとおり、高含量の粒子状充填剤を含有するものでさえ、UL94に従がって、V-Oのクラスを有する。

好ましい充填剤の組みあわせは、例えば、珪灰石15重量%を有するガラス繊維20重量%及び珪灰石15重量%を有するガラス繊維15重量%である。

他の成分E)として、ゴム衝撃調節剤(エラストマー)を、20重量%以下、好ましくは1~10重量%の量で新規な熱可塑性成形材料中に存在させることができる。

エチレン、プロピレン、ブタジエン又はアクリレート又はこれらの単量体の混合物に基づくエラストマーを、ゴム衝撃調節剤の単なる例として挙げることができる。

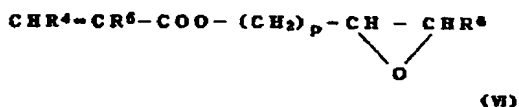
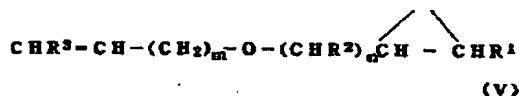
この型のポリマーは、例えば、ハウベン-ワイル "Methoden der organischen Chemie," 第14/1巻 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961) 第392~406頁、及び、C. B. ブックナール著のモノグラフの "Toug-

イソブレン及びブタジエンのような共役ジエン、1,4-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン及び1,4-オクタジエンのような炭素数5~25の非共役ジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、及びジシクロペンタジエンのような環状ジエン、及び5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ブチリデン-2-ノルボルネン、2-メトアリル-5-ノルボルネン及び2-イソプロベニル-5-ノルボルネンのようなアルケニルノルボルネン及び3-メチルトリシクロ[5.2.1.0.2.6]-3,8-デカジエンのようなトリシクロジエン又はこれらの混合である。1,5-ヘキサジエン、5-エチリデンノルボルネン及びジシクロペンタジエンが好ましい。EPDMゴムのジエン含量は、ゴムの全重量に基づいて、好ましくは0.5~10重量%、特に、1~8重量%である。

EP及びEPDMは、反応性カルボン酸又は

それらの誘導体により架橋させることができる。アクリル酸、メタアクリル酸、及びこれらの誘導体、及び無水マレイン酸が単なる典型的な具体例として挙げられる。

好ましいゴムの他のグループは、エチレンとアクリレート及び／又はメタアクリレートとの共重合体、特に付加的にエポキシ基を有するものである。これらのエポキシ基は、単量体混合物に、一般式 V 又は VI :



[式中、 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 及び R^6 は、それぞれ水素、 $C_1 \sim 8$ のアルキルであり、 m は 0 ~ 20 の整数であり、 n は 0 ~ 10 の整数であり、 p は 0 から 5 の整数である] で示

水マレイン酸、及び 1 ~ 45 重量%、特に 10 ~ 35 重量%の α -ブチルアクリレート及び／又は 2-エチルヘキシルアクリレートから成るものである。

他の好ましいアクリル酸及び／又はメタアクリル酸のエステルは、メチル、エチル、プロピル、イソブチル及び *tert*-ブチルエステルである。

ビニルエステル及びビニルエーテルも、モノマーとして使用しうる。

上述のエチレン共重合体は、慣用の方法で、好ましくは、高められた温度で過大気圧下に、ランダム共重合化により製造することができる。かかる方法は文献に記載されている。

エチレン共重合体のメルトフローインデックスは、一般に 1 ~ 80 g/10 分 (190 °C で、2.16 kg の荷重をかけて測定) である。

他の好ましいエラストマー (ゴム) E) は、例えば、西独特許出願公開第 1694173 号及び同第 2348377 号明細書に記載され

されるエポキシ含有単量体を添加することにより、好適にはゴム中に配合することができる。

好ましいものは、 R^1, R^2 及び R^3 がそれぞれ水素であり、 m が 0 又は 1 で、 n が 1 のものである。相応の化合物は、アルキルグリシジルエーテル又はビニルグリシジルエーテルである。

式 (VI) の化合物の好ましい例は、アクリル酸及び／又はメタアクリル酸のエポキシ含有エステルであり、特に、グリシジルアクリレート及びグリシジルメタアクリレートが好ましい。

共重合体のエチレン含量は一般に 50 ~ 98 重量%であり、エポキシ含有単量体及びアクリレート及び／又はメタアクリレートの量は 1 ~ 49 重量%である。

特に好ましい共重合体は、

50 ~ 98.9 重量%、特に、60 ~ 95 重量%のエチレン、0.1 ~ 40 重量%、特に、2 ~ 20 重量%のグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、アクリル酸及び／又は無

ている、ブタジエン、ブタジエン/スチレン、ブタジエン/アクリロニトリル及びアクリレートをもつグラフト共重合体である。

これらの特別の例は、西独特許出願第 2035390 号、同 2248242 号及び同 22216 号に記載された ABS ポリマーであり、同 22216 号に記載されたものが特に好ましい。

他の好ましいゴム E) は、グラフトベースとして -20 °C 以下のガラス転移温度をもつアクリレートゴムを 25 ~ 98 重量%と、グラフトとして共重合しうるエチレン性不飽和のモノマーであって、そのホモポリマー及びコポリマーが 25 °C 以上のガラス転移温度を有するものを 2 ~ 75 重量%含有するものであるグラフトポリマーである。

グラフトベースはアクリレート又はメタアクリレートゴムであり、40 重量%までの他のモノマーを存在させてもよい。芳香族アクリレート及びその混合物と同様に、アクリル酸又は

メタアクリル酸のC1~8エステル及びそれらのハロゲン化誘導体が好ましい。アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリルアミド、メタアクリルアミド及びビニル-C1~6アルキルエーテルは、グラフトベース中のモノマーとして記載しうる。

グラフトベースは非架橋であるか又は、部分的にあるいは完全に架橋される。架橋は、-以上の二重結合を有する、好ましくは0.02~5重量%、特に0.05~2重量%の架橋モノマーの共重合により達成される。適当な架橋モノマーは、例えば西独国特許出願公開第27 26 256号及びヨーロッパ特許出願第50265号明細書に記載されている。

好ましい架橋モノマーは、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン及びトリアルキルベンゼンである。

架橋モノマーが2以上の重合可能な二重結合

トモノマーの量に対するグラフト化されたモノマーの比率は、一般に20~80%である。

本発明に従って使用しうる、アクリレートに基づくゴムは、例えば、西独国特許出願公開第24 44 584及び同第27 26 256号明細書に記載されている。

ゴムE)は、好ましくは-30℃以下、特に-40℃以下のガラス転移温度をもつものであり、これは低温においてさえ良好な衝撃強度をもたらす。

もちろん、衝撃強度を与える上述のエラストマーの混合物を使用することができる。

成分A)からE)に加えて、新規な成形材料は、慣用の添加剤及び加工助剤を含有してもよい。これらの量は、一般に成分A)からE)の全重量に基づいて、20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

慣用の添加物の例は、安定化剤、及び抗酸化剤、熱安定化剤及び紫外線安定化剤、及び離型剤、染料及び顔料のような着色剤、顔料及び

を有するならば、その量をグラフトベースに基づいて1重量%以下に制限するのが好適である。

特に好ましいグラフトベースは60重量%以上のゲル含量を有する乳化ポリマーである(M. ホフマン、H.クレマー及び R. キューンの Polymeranalytik, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977により、25℃におけるジメチルホルムアミド中で決定)。

他の適当なグラフトベースは、例えばヨーロッパ特許出願公開第50 262号明細書に記載のとおり、ジェン族を有するアクリレートゴムである。

特に適したグラフトモノマーは、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル及びメチルメタアクリレート、及びこれらの混合物、特にスチレンとアクリロニトリルが90:10から50:50の重量比の混合物である。

グラフト収率、すなわち、使用されるグラフ

可置剤である。

本発明により熱可塑性材料に添加しうる抗酸化剤及び熱安定化剤は、例えば、周期律表第1族の金属のハライド、例えば、ハロゲン化ナトリウム、ハロゲン化カリウム、ハロゲン化リチウムであり、必要ならば、銅(I)ハライド、例えば塩化物、臭化物又はヨウ化物と組み合わせる。立体障害を有するフェノール、ヒドロキノン、このグループの置換されたもの及びそれらの混合物も、好ましくは、成形材料の重量に対して、1重量%以下の濃度で使用しうる。

紫外線安定化剤の例は、電々の置換レゾルシノール、サリチレート、ベンゾトリアゾール及びベンゾフェノンであり、これらは、一般に2.0重量%以下の量で使用される。

潤滑剤及び離型剤、これらは熱可塑性材料に1重量%以下の量で一般に添加されるが、これらは、ステアリン酸、ステアレート、ステアリアルアルコール、ステアリン酸アルキル、ステアリン酸アミド並びに長鎖脂肪酸を有するペンタ

エリスリトールのエステルである。

添加剤は、成分B)の脱臭化水素化を防止する安定化剤を含み、その結果、加工安定性が増大し、腐食作用が減少する。このような安定化剤は、例えば、ペヘン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、及びフタル酸鉛のような一価又は二価の脂肪酸、炭酸カルシウム、環状ジブチルスズスルフィド又はブチルチオスズ酸のような有機スズ化合物、及びハイドロジェンホスフェート、例えば、 Na_2HPO_4 である。

新規な成形材料は、慣用の混合機例えば、押し出し成形機、ブラベンダー粉砕機又はパンベリー粉砕機のような慣用の混合機中で出発成分を混合し、次いで、混合物を押し出すことにより、慣用的な方法により製造することができる。押出後に、押出物を冷却し、かつ細かく砕く。混合温度は、一般に、 $280 \sim 350^\circ\text{C}$ である。

原則として、最初に、低分子量成分A)をB

実施例

次の成分が使用された：

成分A)

製造は、ヨーロッパ特許出願第129195号に従って実施された。

ε-カプロラクタム35kg、テレフタル酸55kg及びヘキサメチレンジアミン38.5kg及び水128.5kgから成る水溶液を、計量ポンプで 80°C にて、熱貯蔵容器から一部が水平に、一部が垂直に配置された管状蒸発器に、ポリアミドが5kg/時の量に相当するような速度で移送した。蒸発器は激しく攪拌しながら、 295°C の液体加熱媒体を用いて加熱した。蒸発器は長さ3m、容積180ℓであり、熱交換面積は約1300 cm^2 であった。蒸発器における滞留時間は50秒であった。蒸発器から流出するプレポリマー/蒸気混合物は 290°C であり、分離器中で蒸気と融成物に分離した。融成物は10分間分離器に滞留し、次いで、脱ガス帯域を有する押出機により押出され、この押出

)及びC)と混合し、必要ならば、D)及びE)と混合し、次いで、固相の後結合を実施することができ、場合によっては、これが有利である。

また、相乗作用する剤を、ポリアミド又はポリスチレンのマスターバッチに加えるのが、有利である。

新規な成形材料は、全般に互る良好な機械特性を有する。成形体は、淡い固有の色を有し、使用に際し毒性学的許容しうる。良好な耐熱性に加えて、これらは良好な電気特性、特に、良好な耐クリープ性及び絶縁耐力を有する。種々のはんだ処理に対する極めて良好な安定性のため、新規な成形材料は、集積した機能素子を有し、また、容易に銅メッキすることができ、射出成形回路板の製造に特に適している。

新規な成形材料は、また、熱ゆがみ抵抗性が高度に要求される、コンパクトなハウジング及び他の電子装置のための部品の製造に適している。

は水浴中で固体化され、次いで顆粒化された。分離器及び蒸発帯域は塔の下方部に配置された圧力調節手段により5バールの圧力に維持した。分離器内で分離された蒸気は、約10理論欄を有する充填塔に供給し、還流を起こさせるためにこれに毎時約1ℓの蒸気凝縮物を頂部から導入した。塔頂部での温度は 152°C であった。減圧バルブから流出する蒸気は凝縮され、これはヘキサメチレンジアミン0.05重量%以下及びε-カプロラクタム0.1重量%以下を含有していた。生成したポリアミドに基づいて、ヘキサメチレンジアミン80重量%及びε-カプロラクタム1~3%を含有するヘキサメチレンジアミン水溶液を塔の底部生成物として得た。この溶液は、出発塩溶液が蒸発器へ入る前に、ポンプにより再度出発塩溶液に加えた。

蒸発器以降において、プレポリマーは、 20°C 、硫酸96重量%で測定した時、1.25の相対粘度を有しており、末端基分析によれば、93~95%の転化率であった。ビスヘキサメチ

レントリアミン含量は、ポリアミドに基づいて、0.1~0.15重量%であった。

分離器からポリマー溶解液が流出した後に、ポリアミドは非常に淡い固有の色と0.17%という極めて低含量のビスヘキサメチレントリアミン及び1.65~1.80の相対粘度を有していた。

生成物は、概略当量の末端カルボキシ基とアミノ基を有していた。

抽出可能物（メタノールによる抽出）含量は、3.1~3.3重量%であった。

押出機において、融成物を大気圧に減圧したが、1分以下の滞留時間の間には、それ以上の凝縮は実質的に生じなかった。

生成した顆粒は、最終相対粘度 η_{rel} が2.50になるまで、195℃の過加熱蒸気を使用して、30時間の滞留時間の間、遠脱相凝縮を行なった。抽出可能物含量は0.2重量%であった（メタノール抽出）。

成分B)

この成分は300~350℃で二軸押出機中で混合し、この混合物を水浴中に押出した。成分E)を最初に溶解液に加えた。造粒及び乾燥後に、試験見本を射出成形機で製造し、試験した。

最初の試験は、約2.54/約20.32cm(1/8インチ)、約2.54/約40.64cm(1/16インチ)及び約2.54/約81.28cm(1/32インチ)の試験見本を使用して、常用の条件下にUL94に従って実施した。ASTM D2863-77に従って、LOI(最小酸素インデックス)を測定した。

耐クリープ性はIEC112/1979に従い、弾性率はDIN53457に従い、衝撃強度はDIN53453に従って測定した。

成形材料の組成及び測定結果を次表に示す。

67%の臭素含量(核に置換した臭素含量)をもつ臭素化ポリスチレン(Pyro-check 登録商標68PB, Ferro Corporation)

成分C)

5.2~5.8 g/cm³の密度をもつ三酸化アンチモン

成分D1)

平均直径が10 μ mのガラス繊維

成分D2)

平均粒子径が10 μ mで、比表面積が5m²/gである埋灰石

成分E)

エチレン59.8重量%、n-ブチルアクリレート35重量%、アクリル酸4.5重量%及び無水マレイン酸0.7重量%から成り、190℃、荷重2.16kgにおけるメルトフローインデックスMFIが10 g/10分であるオレフィン共重合体。

この共重合体は、高められた温度及び過大気圧下で、単量体の共重合により製造された。

表

No.	組成 [重量%]						UL 94による防火性			LOI	耐クリープ性 [vol%]	弾性率 [N/mm ²]
							1/8'	1/16'	1/32'			
1	54.9A	16.3B	3.8C	25 D1	-	-	V-0	V-0	V-0	28.7	500/400*)	9800
2	52.1A	15 B	2.9C	15 D1+	-	-	V-0	V-0	V-0	30.2	450/425*)	8300
				15 D2								
3	48 A	15 B	3 C	30 D2	4E	-	V-0	V-0	V-0	28.5	450/375*)	5300
4	47.3A	15 B	3.7C	15 D1+	4E	-	V-0	V-0	V-0	28.5	475/400*)	8200
				15 D2								
5	44.6A	14.8B	2.6C	15 D1+	8E	-	V-0	V-0	V-0	27.0	-	7500
				15 D2								

*) CTI / CTI (M)

衝撃強度 23℃ [KJ/m²]

1	30
2	26
3	40
4	32
5	33

4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による防炎性熱可塑性成形材料の1つの本質的成分を成す3つの単位の割合を示す三次元ダイアグラムである。

代理人 弁理士 矢野 敏 雄

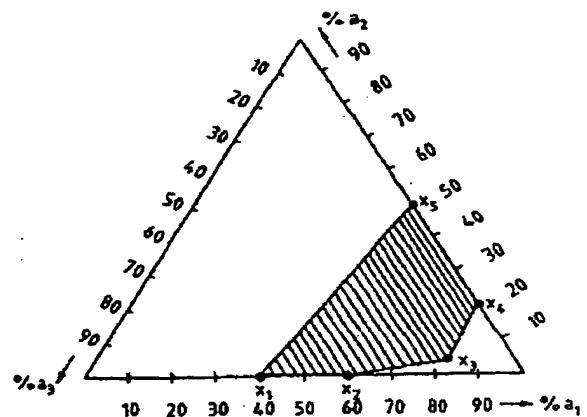


Fig. 1 (又は第1図)

第1頁の続き

⑤Int.Cl.^s

識別記号

庁内整理番号

C 08 K 7/02
C 08 L 77/00

K L C
L Q R B

7167-4 J
7038-4 J

⑦発 明 者

マンフレート・ケツテ
イング

ドイツ連邦共和国ムッターシュタット・アレマネンシュト
ラーセ 8